

<報文>亜鉛製錬に関する研究(第5報) : ザンセート及びテトラメチルチウラムジスルフィドによる硫酸亜鉛溶液の鉛除去

著者	福島 清太郎
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	14
号	1
ページ	1-8
発行年	1958-07-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32316

亜鉛製錬に関する研究 (第5報)

ザンセート及びテトラメチルチウラム ジスルフィドによる硫酸亜鉛溶液の鉛除去

福島 清太郎*

Studies on Electrolytic Refining of Zinc. (V) Removal of Lead from Zinc Sulfate Solution with Xanthate or Tetramethylthiuramdisulfide. By Seitaro FUKUSHIMA.

Lead in zinc sulfate solution was very effectively removed with K-isoamyl xanthate (K.A.X.) or tetramethylthiuramdisulfide (T.M.T.). In order to accomplish the desired result, these reagents whose concentrations is 0.5 per cent aqueous solution of K.A.X. or 1 per cent solution of T.M.T. dissolved in 10 per cent ammonia solution, must be added to the neutral zinc solution (pH=4.8), stirring vigorously at low temperature (about 40°C). Concentrations of lead obtained under best conditions are 0.1 mg/l in the case of K.A.X. and 0.2~0.3 mg/l in the case of T.M.T. when the reagents are added ten times as much the equivalent amount of lead in the zinc solution.

(Received May 21, 1958)

1. 緒 言

実操業に於ける亜鉛抽出液の Pb^{++} イオン濃度は最後の浄液行程を経ると 1mg/l 程度迄減少するのが普通である。然し最近の高純度亜鉛の如く、極く微量の鉛でもその含有が問題となる場合はこの程度の Pb^{++} イオン濃度では未だ不十分で、出来得れば痕跡程度に迄取去ることが望ましい。浄液行程の各段階に於ける Pb^{++} イオンの挙動に関しては松浦によつてその一部が報告された他は未だ見当たらないが¹⁾、一部の鉛は Fe^{++} イオンの除去の際、膠状沈澱中に吸着されて除かれ²⁾、他の大部分は其の後の段階で加える過剰の亜鉛末によつて置換析出すると考えられる。亜鉛末によつて Pb^{++} イオンが析出するとして、置換し得る濃度限界は理論的には 25°C に於て $[Pb^{++}]/[Zn^{++}] = 2.9 \times 10^{-22}$ であり、 $[Zn^{++}] = 160g/l$ の溶液では $[Pb^{++}] = 4.6 \times 10^{-17}mg/l$ となる。即ち亜鉛末によつて Pb^{++} イオンは完全に除き得る筈であるが、実際にはコバルトの場合と同様、そのまゝでは置換し難く、また有限の表面積を有する亜鉛末と Pb^{++} イオンとの接触はその濃度が稀薄になる程不完全になる。従つて大過剰の亜鉛末で繰返し処理しても到達し得る亜鉛溶液の Pb^{++} イオン濃度は約 0.5mg/l 程度に過ぎず、これ以上の除去は非常に困難である。此の場合、沈澱剤として水溶性のものが用い得るならば Pb^{++} イオンとの接触が有効に行われ、効果的な鉛の除去を期待し得る。

著者は上述の観点から Pb^{++} イオンと反応して難溶性の化合物を生ずる種々の有機試薬を選び、硫酸亜鉛溶液に溶存する Pb^{++} イオンの除去を試みた。其の結果、ザンセート及びチウラムジスルフィドの添加が有効であることを見出したので、この両試薬について添加条件と到達し得る Pb^{++} イオン濃度の関係を詳細に検討した。本報はその結果について報告する。

2. 実験方法

試みた有機試験のうち、比較的有効なものの種類及びその使用方法を第1表に示した。ザンセートは主としてカリウムイソamilザンセートを使い、チウラムジスルフィドはテトラメチルチウラムジスルフィドを使用した。これ等の試薬は夫々適当な溶媒に溶かし、所定温度に於て Pb^{++} イオン濃度既知の亜鉛溶液に攪拌しながら滴加した。恒温槽中で1時間攪拌した後、東洋濾紙

No. 5 C を使つて濾過し、その 10ml を採つて Pb^{++} イオン濃度を測定した。亜鉛溶液は 160 gZn/l の中性液で主として一回に 100 ml を使用した。pH は硝子電極 pH メーターで測定した。

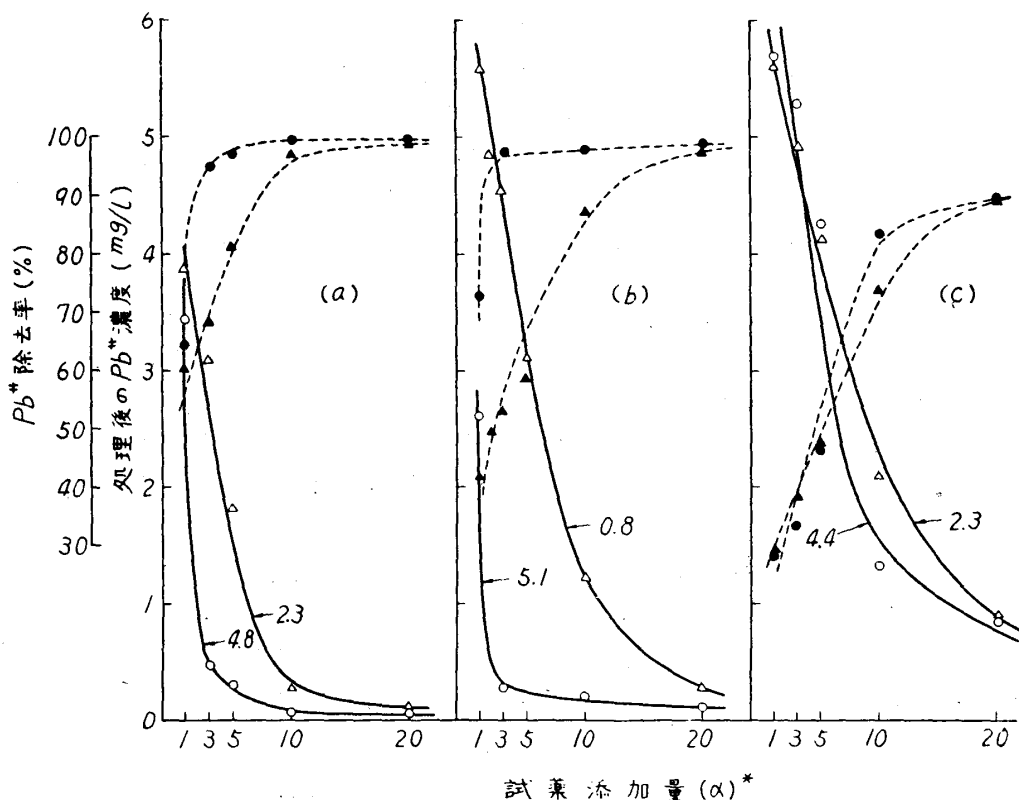
第1表 鉛の除去に有効な試薬

名 称	構 造 式	溶 媒	鉛 塩	鉛に対する 理論量の 試薬重量比
カリウムイソアミル ザンセート	$iso-C_5H_{11}O-C(=S)-SK$	水	$(C_5H_{11}OCSS)_2Pb$	1.953
テトラメチルチウラム ジスルフィド	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ N-C-S-S-C-N \\ \quad \quad \quad \\ CH_3 \quad S \quad S \quad CH_3 \end{array}$	10% NH_4OH	$[(CH_3)_2NCSS]_2Pb$	1.160
ナトリウムイソシア ミルエーロフロート	$\begin{array}{c} iso-C_5H_{11}O \\ \\ P \\ \\ iso-C_5H_{11}O \end{array} \begin{array}{c} S \\ \\ SNa \end{array}$	水	$[(C_5H_{11}O)_2PSS]_2Pb$	2.822

3. 実験結果及びその考察

1) 予 備 実 験

化学的な知見から鉛の沈澱に有効と思われる有機試薬を選び、硫酸亜鉛溶液中の鉛に対しても果して効力を有するか否か先づ検討した。即ち 100ml の亜鉛溶液 ($Pb^{++}=9.68mg/l$) を $40^\circ C$



第1図 試薬の添加量と処理後の Pb^{++} イオン濃度及び鉛除去率

試料溶液：160Zn/l, 処理前の $Pb^{++}=9.68mg/l$, 温度 $40^\circ C$

攪拌時間：1 hr

$$*\alpha = \frac{\text{添加した試薬量}}{\text{溶液中の鉛に対する試薬の理論量}}$$

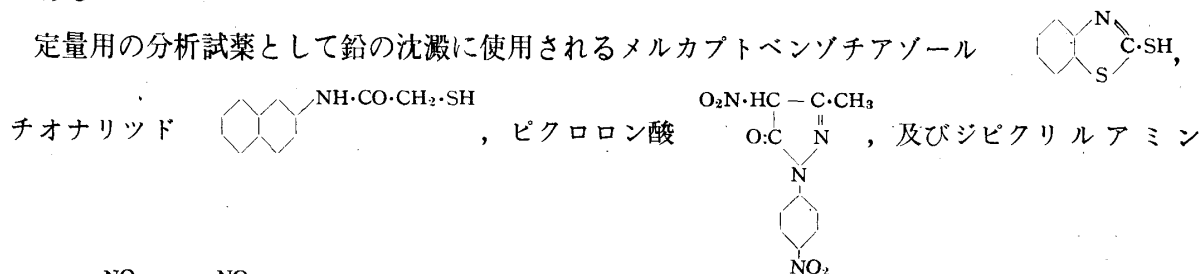
実線は処理後の Pb^{++} イオン濃度, 点線は鉛除去率を示す。

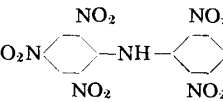
(a) カリウムイソアミルザンセート

(b) テトラメチルチウラムジスルフィド

(c) ナトリウムイソシアミルエーロフロート

に於て溶液の酸性度、試薬の添加量を変えて試験し、処理後の溶液中の Pb^{++} イオン濃度を測定した。またその際の処理前の Pb^{++} イオン濃度に対する鉛の除去率を求め、好結果を得たもののみについて第1図に示した。図中の矢印を附した数値は試薬を添加したときの亜鉛溶液の pH 値である。



 等についても種々条件を変えて試みたが、著者の目的に対しては何れも全く無効であつた。第1表に示した試薬は浮選法に於ける捕集剤として知られ、これ等は溶液中の多くの重金属イオンと反応して難溶性塩を作る。また一般にエーロフロートよりザンセートの塩の方が難溶性であるが³⁾、亜鉛溶液中の Pb^{++} イオンに対してもザンセートの方が有効であつた。テトラメチルチウラムジスルフィドはジメチルジチオカルバミン酸の酸化生成物であり、アルカリ性の溶媒にはジチオカルバメートとなつて溶解、亜鉛及び鉛と反応して $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{Zn}$ または $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{Pb}$ の形で沈澱する。

以上の如く亜鉛溶液中の Pb^{++} イオンと反応し、これを沈澱除去し得る可能性があるのはザンセート及びテトラメチルチウラムジスルフィドの二つである。然しこれ等の試薬は鉛のみならず亜鉛とも反応するから、満足し得る程度迄 Pb^{++} イオンを除くには第1図の如く、理論的に必要とする試薬の何倍かを添加しなければならない。いま仮にこの数値を

$$\alpha = \frac{\text{添加した試薬量}}{\text{溶液中の鉛に対する試薬の理論量}}$$

とすれば、目的とする Pb^{++} イオン濃度を得るための α の値は溶液の酸性度によつても可成り相違し、条件を適当に選択する必要があるので以後の実験はこの両試薬の添加条件について検討することとした。今後カリウムイソアミルザンセートを K. A. X. またテトラメチルチウラムジスルフィドを T. M. T. と略記する。

2) 鉛除去に及ぼす攪拌時間の影響

エチルザンセート及びジエチルジチオカルバメートの重金属塩の溶解性に関する Warren⁴⁾, Malatesta⁵⁾ の結果によれば、著者の実験に関係する金属塩はザンセートの場合、 Cu^{++} , Co^{+++} , Pb^{++} , Fe^{+++} , Zn^{++} の順に溶解度を増し、ジチオカルバメートは Fe^{+++} , Zn^{++} が入れ代るだけで、他は同じ順序で増加する。即ち添加した試薬が亜鉛溶液へ溶解する量は夫々亜鉛のザンセート及びジチオカルバメートの溶解量だけで、それ以上は亜鉛塩として沈澱する。Van Hesteren がエチルザンセートについて求めた亜鉛及び鉛の溶解度積 5.3×10^{-9} , 6.8×10^{-17} から計算すると⁶⁾、溶液の亜鉛濃度をそのまま採用するとして、著者の実験に於ける 160gZn/l の亜鉛溶液中のザンセートイオン濃度は $[\text{X}^-] = 4.6 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ である。またこの濃度のザンセートと平衡する Pb^{++} イオン濃度は $[\text{Pb}^{++}] = 0.006 \text{mg/l}$ であるから、ザンセートは著者の目的に対し、理論的

3) Taggart, A.F.: Handbook of Mineral Dressing. (1948), 12-09.

4) Warren, S.P.: Can. Min. Met. Bull., 26 (1933), 186.

5) Malatesta, L.: Chimica e industria, 23 (1941), 319.; C.A. 36 (1942), 983.

6) Gaudin, A.M.: Flotation. 2nd. ed. (1957), 201~203.

には充分適合し得ることが分る。実験は 9.95mg/l の Pb^{++} イオンを含む亜鉛溶液に試薬を $\alpha=3$ 及び10の割合で添加した場合について行つた。ザンセートを例にとると、この亜鉛溶液に溶解し得る K. A. X. の量は仮に上記のザンセートイオン濃度をとつて計算すれば 9.3mg/l となるから、この場合の添加量は亜鉛溶液に溶解し得る量の約6倍及び20倍に相当する。一方 9.95mg/l の Pb^{++} イオンと結合すべき K. A. X. の理論量は 19.4mg/l で、これは亜鉛溶液に溶解し得る K. A. X. 量の約2倍に等しい。即ち鉛の沈澱はそれが進行するとともに一旦生じた亜鉛ザンセートの沈澱が順次溶解し、ザンセートイオンの不足を補うことによつて行われるものと思われる。

以上の考察のもとに試薬の添加後、比較的短時間内の測定と、長時間に亘る測定の二系統について実験し、試薬が Pb^{++} イオンと反応する速さ、及び到達し得る Pb^{++} イオン濃度を求めて適当な攪拌時間を決定した。第2表はその結果である。攪拌時間の項は上から三段迄を分、以下は

第2表 攪拌時間が処理後の Pb^{++} イオン濃度及び鉛除去率に及ぼす影響

試薬 添加量(α)* 処理後の 溶液 攪拌時間	0.5% K.A.K. 溶液				1% T.M.T. 溶液			
	3		10		3		10	
	Pb^{++} 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)	Pb^{++} 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)	Pb^{++} 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)	Pb^{++} 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)
5 (min)	2.80	71.9	0.44	95.6	1.82	81.7	0.41	95.9
10	1.31	86.8	0.27	97.4	0.96	90.4	0.28	97.2
30	0.92	90.8	0.24	97.6	0.46	95.4	0.25	97.5
1 (hr)	0.48	95.2	0.10	99.0	0.34	96.6	0.26	97.4
2	0.57	94.3	0.12	98.8	0.24	97.6	0.26	97.4
3	0.51	94.5	0.12	98.8	0.27	97.3	0.25	97.5
5	0.84	91.6	0.23	97.7	0.25	97.5	0.12	98.8
10	0.97	90.3	0.88	91.2	0.17	98.3	0.19	98.1
24	1.16	88.3	1.11	88.8	0.22	97.8	0.06	99.4

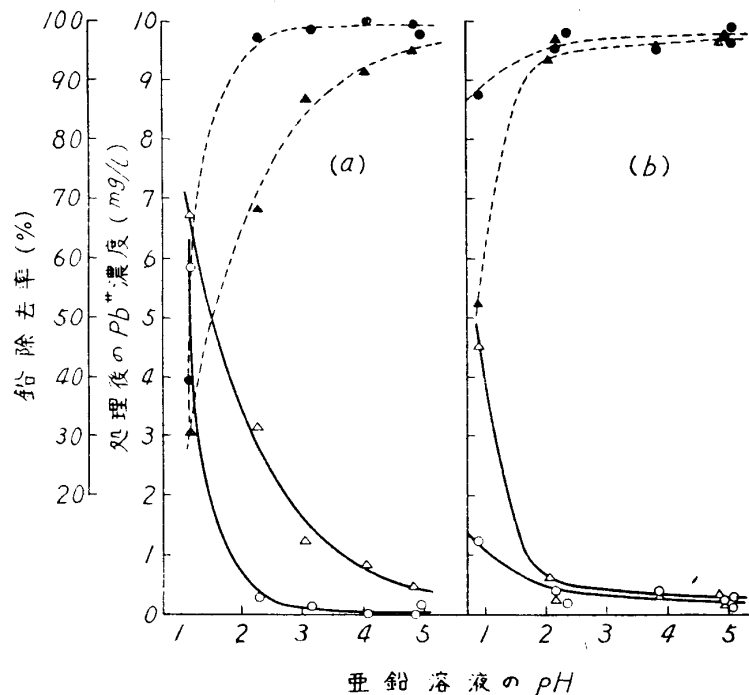
試料溶液：160g Zn/l, pH=4.8, 処理前の $\text{Pb}^{++} = 9.95\text{mg/l}$, 温度 40°

時間の単位で示した。試料溶液は 500 ml を使用し、所定時間毎に約 20 ml を取出して分析した。K. A. X., T. M. T. はともに試料溶液に滴加すると先づ大過剰の亜鉛と反応し、溶液は白濁する。攪拌を継続すると、一部は亜鉛溶液に溶解し、他は凝集して液中に浮遊する結果、溶液の白濁は漸次減少する。溶解した亜鉛ザンセート及び亜鉛ジチオカルバメートは温度が低下すると濾液中に析出するのが認められた。添加した試薬と鉛との反応は可成り速く、添加後最初の5分間で大部分の Pb^{++} イオンが沈澱する。沈澱はその後徐々に進行し、1~2時間で Pb^{++} イオン濃度は最低値に達する。更に攪拌を継続するとザンセートの場合は一旦生じた沈澱が分解し、そのため鉛の除去率は減少する。一方 T. M. T. は24時間経過しても変化なく、 Pb^{++} イオンの沈澱はその間更に進行しつつあることを示した。以上の結果から攪拌時間は何れの場合も1時間を採用することとした。実験結果に明らかな如く、亜鉛溶液に含まれる Pb^{++} イオンの沈澱は試薬と結合した亜鉛塩の溶解速度によつて律速される故、試薬の添加条件、溶液の攪拌条件が重要な影響を及ぼすことになる。また到達し得る Pb^{++} イオン濃度は考察の結果に反して試薬の添加量によつて相違し、特に K. A. X. に於て著しい。これは凝集した亜鉛塩からの試薬の供給量に差を生ずること、及びかかる条件に於ける試薬の安定度等の要素が Pb^{++} イオン濃度に関与することを意味している。

3) 亜鉛溶液の酸性度の影響

処理後の亜鉛溶液の Pb^{++} イオン濃度は溶液の酸性度によつて異なることは既に述べた。これはザンセートの様な不安定な試薬に対しては当然予期し得ることであるが、亜鉛溶液の浄液にこれを実用する場合の基礎資料として、試薬の添加量と有効な pH の範囲との関係を明らかにしておく必要がある。第2図は亜鉛溶液の pH と処理後の Pb^{++} イオン濃度、及び処理前の Pb^{++} イオ

ン濃度に対する鉛除去率の関係を示す。ザンセートでは有効な pH 範囲は 3 迄で、それ以下では急速に分解する。pH>3 の範囲でも分解が起つていとみるべきで、 $\alpha=3$ の試薬の添加では有効な pH 範囲は亜鉛が加水分解する pH 近くに限られる。 $\alpha=10$ では pH=3~5 に亘つて効力を有し、浄液行程にこの方法を適用し得る機会が多くなる。またそのときの Pb^{++} イオン濃度



第 2 図 亜鉛溶液の酸性度の影響

試料溶液: 160gZn/l, 処理前の $Pb^{++} = 9.68\text{mg/l}$, 温度 40°C

攪拌時間: 1hr

試薬の添加量: \circ $\alpha=10$, \triangle $\alpha=3$

実線は処理後の Pb^{++} イオン濃度, 点線は鉛除去率を示す。

(a) カリウムイソアミルザンセート

(b) テトラメチルチウラムジスルフィド

は T.M.T. の場合より低く、 0.1mg/l 以下に下げることが出来る。一方 T.M.T. は K.A.X. より安定で pH=2 迄有効である。 Pb^{++} イオン濃度は $\alpha=10$ で $0.2\sim 0.3\text{mg/l}$ であるが、 $\alpha=3$ のときの結果と余り差がない。即ち到達し得る Pb^{++} イオン濃度は K.A.X. の方が低い、沈澱の安定性に関しては T.M.T. の方が優る。また試薬溶液自体も K.A.X. は分解し易く、当日作成した溶液を使用する必要があるが、T.M.T. は安定で長期の保存が可能であり、使用に便利である。

4) 亜鉛溶液の温度の影響

浄液の各段階に於て、亜鉛溶液は屢々 80°C 以上に加熱される。従つて K.A.X. 及び T.M.T. がその有効性を保持し得る温度の限界は溶液の酸性度と同様、この方法の実用可能な範囲を決定する重要な項目の一つである。実験は $20\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で行い、その結果を第 3 表に示した。高温に於ける鉛除去率の低下が試薬の分解によるものか、若しくは生じた鉛ザンセート、鉛ジチオカルバメートそのものの溶解性によるものかを知るため、室温 (約 23°C) 迄冷却した後測定した結果も併記した。温度に対する安定性は T.M.T. の方が優り、K.A.X. は 80°C に於ては著るしく分解する。即ち K.A.X. の $\alpha=3$ のときは室温迄冷却した後測定した Pb^{++} イオン濃度は 6.58mg/l であり、これは先に予備実験で測定した $\alpha=1$ のときの値、 3.44mg/l より大きく、添加した K.A.X. が殆んど全部分解してしまったことになる。 80°C に於ける他の 3 例ではその

まま濾過した測定値と冷却後の測定値との差が大きく、両試薬の鉛塩はこの温度で可成り溶解し、分離不能なることを示した。従つて実用し得る温度範囲は $\alpha=3$ では K. A. X. の場合は 40°C 以下、T. M. T. の場合は 60°C 以下である。また $\alpha=10$ とすれば K. A. X. でも 60°C 迄可能である。

第3表 亜鉛溶液の温度が鉛除去に及ぼす影響

添加量 (α)	溶液温度 ($^{\circ}\text{C}$)	0.5% K.A.X. 溶液			1% T.M.T. 溶液		
		a(mg/l)*	b(mg/l)**	aのPb除去率(%)	a(mg/l)	b(mg/l)	aのPb除去率(%)
3	80	9.36	6.58	13.2	5.67	1.86	47.4
	60	1.39	1.04	87.1	0.40	0.17	96.3
	40	0.48	—	95.5	0.35	—	96.8
	20	0.50	—	95.4	0.00	—	100
10	80	7.42	1.70	31.2	4.86	0.04	54.9
	60	0.34	0.16	96.8	0.35	0.07	96.8
	40	0.07	—	99.4	0.27	—	97.5
	20	0.08	—	99.3	0.00	—	100

* a は処理溶液を所定温度で濾過した結果

** b は処理溶液を室温(約 23°C)迄冷却後濾過した結果

試料溶液: 160gZn/l, pH=4.8, 処理前の $\text{Pb}^{++} = 10.78\text{mg/l}$

攪拌時間: 1 hr

5) 試薬溶液の濃度の影響

試薬溶液の添加によつて亜鉛溶液が稀釈されるのは望ましくない故、試薬は濃厚溶液で、出来れば粉末のまま添加する方がよい。一方濃厚溶液では添加する液量が少く、滴加された部分の Zn^{++} イオンとのみ結合して液中への均一な分散に時間を要する。適当な添加濃度を決定するための実験を行い、その結果を第4表に示した。K. A. X. は1%以上の溶液では鉛除去率が急速に

第4表 試薬溶液の濃度が鉛除去に及ぼす影響

試 薬		K. A. X.				T. M. T.			
添 加 量 (α)		3		10		3		10	
試薬濃度	処理後の 溶液	Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)	Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)	Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)	Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)
粉	末	4.28	60.3	2.21	79.5	—	—	10.14	5.9
10 %	溶 液	7.48	30.6	4.47	58.5	—	—	—	—
5 %	溶 液	7.52	30.2	3.95	63.4	—	—	—	—
2 %	溶 液	7.17	33.5	3.22	70.1	0.32	97.0	0.28	97.4
1 %	溶 液	2.61	75.8	1.06	90.2	0.35	96.8	0.27	97.5
0.5 %	溶 液	0.48	95.5	0.07	99.4	0.37	96.6	0.23	97.9

試料溶液: 160Zn/l, pH=4.8, 温度 40°C , 処理前の $\text{Pb}^{++} = 10.78\text{mg/l}$

攪拌時間: 1 hr

減少して殆んど実用にならない。0.5% 溶液に比し、1% 溶液の鉛除去率は $\alpha=3$ の場合、約 20% 減少する。 $\alpha=10$ では未だ添加液量が多く、9% 減にとどまるが、2% 溶液は1% 溶液の更に夫々 40% 減、及び 20% 減となる。2% 以上の溶液は殆んど差がなく、 $\alpha=3$ で約 30%、 $\alpha=10$ は約 60% の鉛除去率であつた。粉末のまま添加したときの鉛除去率は濃厚溶液の場合よりも反つて上昇し、 $\alpha=3$, 10 で夫々 60%、及び 80% を得た。これは粉末状態の方が亜鉛と反応する前に、攪拌によつて液中に分散する度合いが大きいと思われる。

T. M. T. 溶液の場合は試薬の濃度によつて差を生ぜず、何れも良好な結果を得た。ただ 10% アンモニア水への T. M. T. の溶解度は大体 2% の濃度迄で、これ以上の濃度は実験出来なかつた。また粉末のままでは亜鉛溶液にとけず効果はない。反応機構から明らかな様に一定時間の攪

拌に対しては両試薬とも所定の量を一度に添加する方がよく、数回に分けて添加すると鉛除去率は減少する。必要量を2回に分けて添加したときの結果を1例として第5表に挙げた。

6) ザンセートのアルキル基の影響

水に対する鉛ザンセートの溶解度として N. Mcleod⁶⁾ がメチル, エチル, 及び *n*-アミルの各ザンセートに与えた値を Pbmg/l に換算すると夫々, 0.41, 0.15, 0.04mg/l となる。著者の実験に於てもザンセートのアルキル基によつて差があるか否か, 入手し得たザンセートについて検討した。試みたザンセートの種類を第6表に示したが, これ等は何れも新しく合成したもので,

第5表 必要な試薬量を分割して添加した場合の鉛除去

試薬 処理後の溶液 添 加 法	0.5% K.A.X. 溶液		1% T.M.T. 溶液	
	Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	Pb 除去率 (%)	Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	Pb除去率 (%)
1 回 に 添 加	0.48	95.5	0.37	96.6
2 回に分け 濾過後 2 回目を添加*	2.55	76.3	—	—
2 回に分け 濾過せず 2 回目をそのまま添 加**	2.18	79.8	0.63	94.2

試料溶液: 160gZn/l, pH=4.8, 温度 40°C, 処理前の Pb⁺⁺ = 10.78mg/l

攪拌時間: 1 hr, 試薬の添加量: $\alpha = 3$

* 理論量の 1.5 倍量添加後 30 分で濾過し, 更に 1.5 倍量添加, 30 分間攪拌した

** 1.5 倍量添加後 30 分でそのまま更に 1.5 倍量を添加した

第6表 各種のザンセートで処理した亜鉛溶液の Pb⁺⁺ イオン濃度

名 種	アルキル基 の炭素数	ザンセートの添加量 (α)	
		3	10
		処理後の Pb ⁺⁺ 濃度 (mg/l)	
メチルザンセート	1	0.23	0.09
エチルザンセート	2	0.33	0.12
イソプロピルザンセート	3	0.24	0.18
イソアミルザンセート	5	0.48	0.07

試料溶液: 160gZn/l, pH=4.8, 温度 40°C, 処理前の Pb⁺⁺ = 10.78mg/l

攪拌時間: 1 hr

0.5% 溶液として使用した。実験の結果はアルキル基の炭素数によつて特に一定の傾向はなく, また処理後の Pb⁺⁺ イオン濃度にも左程大きな差はない。これは水中に添加するのと異り, この場合のザンセートは亜鉛ザンセートの溶解によつて補給される故, 既述の如く Pb⁺⁺ イオンに対して有効に作用するザンセート量は実験条件により多少の相違を免れない。従つてアルキル基による鉛ザンセートの溶解度の差は以上の理由から測定結果に現れて来ないものと思う。

4. 結 言

硫酸亜鉛溶液中の Pb⁺⁺ イオンを種々の有機試薬によつて沈澱除去することを試み, ザンセート及びテトラメチルチウラムジスルフィドの添加が有効であることを見出した。よつてこの両試薬について更に検討を加え, 試薬の添加条件と到達し得る Pb⁺⁺ イオン濃度の関係を明らかにした。実験の結果を要約すると,

1) 鉛の沈澱に於ける律速段階は試薬と反応して生ずる亜鉛塩の溶解速度にある。添加後5分以内に大部分の鉛が沈澱し, 其の後沈澱は徐々に進行して 1~2 時間で最低 Pb⁺⁺ イオン濃度に

達する。K. A. X. の場合は余り長時間放置すると、分解によつて鉛除去率は次第に減少する。

2) 何れの場合も亜鉛溶液が加水分解する pH=5 附近で最も効力を有する。pH が低くなるにつれて効力を減ずるが、その程度は試薬の安定度と添加量の関係によつて決り、K. A. X. では理論量の10倍を加えれば pH=3 迄、一方 T. M. T. は理論量の3倍でも pH=2 迄有効である。

3) 亜鉛溶液の温度が 80°C に達すると試薬の分解の他、各試薬の鉛塩そのものの溶解性を増し、 Pb^{++} イオンの除去は不可能である。理論量の3倍量の添加では K. A. X. は 40°C 以下、T. M. T. は 60°C 以下、10倍量添加すれば K. A. X. でも 60°C 迄可能である。

4) 添加する試薬溶液の濃度は K. A. X. に於ては1% 溶液以上は実用にならず、0.5% 溶液以下がよい。T. M. T. は濃度によつて効力に余り差を生じない。

5) ザンセートのアルキル基の如何によつて鉛の除去率は殆んど影響を受けない。

以上の如く K. A. X., T. M. T. の両試薬は何れも亜鉛溶液中の Pb^{++} イオンを効果的に沈澱除去し得るが、到達し得る Pb^{++} イオン濃度は理論量の10倍を添加すると K. A. X. では 0.1mg/l 以下、T. M. T. の場合は 0.2~0.3mg/l である。試薬の安定度は何れの実験条件に於ても T. M. T. の方が良好である。

訂 正

亜鉛製錬に関する研究 (第4報), 鉛が陰極へ混入する経路に就いて (選研彙, 13 (1957), 21.) の報文中次の個所を訂正する。

頁	行または表	訂 正 事 項
23	第1表, 1行目	①—②鉛含有率の 0.020 を 0.022 にする
24	第2表	PbO_2 に よる鉛含 / 浮遊 有率 / PbO_2 量 を PbO_2 に よる鉛含 / 浮遊 有率 / Pb 量 にする。
24	下から3行目	1 mg/l を 1 mgPb/l にする。